

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-281610

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 1 N 27/333

G 0 1 N 27/30

3 2 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-96922

(22)出願日 平成10年(1998)3月26日

(71)出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野 6 丁目16番20号

(72)発明者 井田 慶一

東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 平國 正一郎

東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72)発明者 鈴木 政嗣

東京都台東区上野 6 丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐野 忠

最終頁に続く

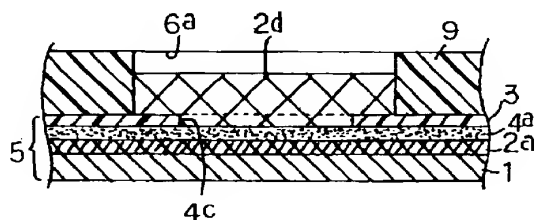
(54)【発明の名称】 イオンセンサ、イオンセンサプレート及びこれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】銀／ハロゲン化銀電極のハロゲン化銀層とイオン感応膜の界面における電気抵抗が小さく、測定精度のよいイオンセンサ、イオンセンサプレート及びこれらの製造方法を提供すること。

【構成】ハロゲン化銀層の銀とハロゲンの原子比A g/Xを少なくとも1.2とした改質ハロゲン化銀層を設ける。改質ハロゲン化銀層の粒径を大きくても1 μ mとする。その原子比A g/Xを大きくするのに紫外線照射処理又はエッチング処理をする。

【効果】上記目的を達成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀層上に設けたハロゲン化銀層を改質した改質ハロゲン化銀層上に特定イオンに感応するイオン感応膜の被覆膜を有する検体液測定電極と基準電極を一对にして少なくとも一組有するイオンセンサプレート本体を設け、このイオンセンサプレート本体に測定回路を接続して検体液の特定イオン濃度を測定できるようにしたイオンセンサであって、上記改質ハロゲン化銀層の改質が上記ハロゲン化銀層の銀とハロゲンの原子比 $A g / C l$ を少なくとも1.2とすることであるイオンセンサ。

【請求項2】 改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀及び銀の粒径が大きくても $1 \mu m$ である請求項1に記載のイオンセンサ。

【請求項3】 銀層上に設けたハロゲン化銀層を改質した改質ハロゲン化銀層上にイオン感応膜の被覆膜を有する検体液測定電極と基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたイオンセンサプレート本体と、上記検体液測定電極に検体液を供給する閉じた流通路と上記基準電極に基準液を供給する閉じた流通路をそれぞれ上記基板上に形成し、それぞれの流通路に連通する検体液投入部、基準液投入部を有する上部セルと、上記イオンセンサプレート本体に設けられ上記それぞれの流通路に供給された検体液、基準液を液絡する液絡部とを少なくとも有し、上記改質ハロゲン化銀層の改質が上記ハロゲン化銀層の銀とハロゲンの原子比 $A g / C l$ を少なくとも1.2とすることであるイオンセンサプレート。

【請求項4】 改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀及び銀の粒径が大きくても $1 \mu m$ である請求項3記載のイオンセンサプレート。

【請求項5】 改質ハロゲン化銀層は銀層上にハロゲン化銀層を設けた後銀イオンを還元する還元手段により処理された層である請求項1又は2に記載のイオンセンサの製造方法。

【請求項6】 還元手段による処理は紫外線を主として含む光線照射による処理又は自然光下でハロゲンイオン溶液によりハロゲン化銀層の粒界をエッチングすることである請求項5に記載のイオンセンサの製造方法。

【請求項7】 改質ハロゲン化銀層は銀層上にハロゲン化銀層を設けた後還元手段により処理された層である請求項3又は4に記載のイオンセンサプレートの製造方法。

【請求項8】 還元手段による処理は紫外線を主として含む光線照射による処理又は自然光下でハロゲンイオン溶液によりハロゲン化銀層の粒界をエッチングすることである請求項7に記載のイオンセンサプレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、血液等を検査する各種

イオンのイオンセンサ、特にその部品である使い捨ての簡易型イオンセンサプレートにおいて、イオン感応膜と銀／ハロゲン化銀電極との界面における電気抵抗を小さくするようにしたものに関する。

【0002】

【従来の技術】 使い捨ての簡易型検査用イオンセンサプレートが開発され、いくつかのイオンセンサプレートが提案されている。その一つの差動式のマルチイオンセンサは、マルチイオンセンサプレートを測定回路に接続して同時に多数の異なるイオン濃度を測定するものであり、そのマルチイオンセンサプレートは、図2に示すように、ガラスエポキシ基板1上にエッチングにより形成した銅電極に電解銀メッキを施した一对の検体液測定電極2a、基準電極2bを一組にして5組設け、それぞれの電極の相対する端部の銀メッキ層の上に塩化銀層4a、4bを設け、それぞれの電極の互いに遠ざかる側の端部を外部電極としたマルチイオンセンサプレート本体5を設け、さらに各組の塩化銀層4a、4bに連通する透孔6a～6e、6'a～6'eと、後述の上部セルの2本の流通路の先端に対応して検体液と基準液を接触させる細長孔の液絡部7と、上記各組の電極2a、2bに連通する透孔8a、8bを有するポリエステルフィルムからなる堤体9をこのマルチイオンセンサプレート本体5に接合する。堤体9のそれぞれの透孔6a～6e、6'a～6'eを介してイオノフオアと呼ばれる大環状化合物やイオン交換樹脂等の各種イオンのイオン感応物質を含むそれぞれ各種別のイオン感応膜溶液を滴下し、乾燥して上記塩化銀層4a、4bにイオン感応膜を形成することにより合計5種の異なるイオン感応膜を設ける。このマルチイオンセンサプレート本体5と堤体9の接合体を透明なアクリル樹脂板からなる下部セル10の凹部10a、10bに填め込み、透明アクリル樹脂からなる上部セル12を下部セル10に両面接着テープにより接合し、上記接合体を内装する。上部セル12は、透明板の裏面に上記透孔6a～6e、6'a～6'eに連通する凹溝からなる流通路13、14を隔壁により二分して設け、それぞれの流通路の一端には検体液投入部15、基準液投入部16を設けるとともに、それぞれの流通路の他端にはこれに連通する細幅の凹溝からなる空気抜き溝13a、14aをそれぞれL字状、その対称に配設し、その先端を検体液投入部15、基準液投入部16の先端に設けた縦孔13b、14bに連通し、さらに上記検体液測定電極2a、基準電極2bの外部電極の露出した端部に対応して図示省略した測定器の端子を挿入する端子挿入孔18a、18bを設けたものである。

【0003】 このような構造のマルチイオンセンサプレートを使用するときは、検体液投入部15、基準液投入部16にそれぞれ検体液、基準液を注射器等により注入すると、流通路13、14にそれぞれの液が流通され、透孔6a～6e、6'a～6'e中のイオン選択性電極

に供給されるとともに、液絡部7において検体液と基準液は接触する。この状態で測定器の端子を端子挿入孔18a、18bに挿入してそれぞれの外部電極に接触させることにより検体液のイオン成分が測定され、1回の検体液、基準液の注入により合計5種類のイオンの濃度が測定される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような銀/塩化銀電極のようなAg/AgX電極上にイオン感応膜を形成した場合に、イオン感応膜とAgX層の界面の電位を安定化し、マルチイオンセンサの検出値の精度を向上させるためには、AgX層における $AgX - Ag^+ + Cl^-$ の解離平衡を安定化させる必要があり、その安定化のためにイオン感応膜に安定化物質を含有させることについては、先の出願（特願平9-367808号明細書）で提案した。しかし、イオン感応膜が接触するAgX層との界面の抵抗が高い場合にも、測定回路内を流れる電流とその界面の電気抵抗により発生する電圧がマルチイオンセンサの出力に影響を与え易く、その出力による検出値の精度、したがってその検出値を換算したイオン濃度の測定精度に悪い影響を及ぼす。イオン感応膜とAgX層との界面の電気抵抗を低くする方法としては、イオン感応膜とAgX層との接触面積を大きくすること、AgX層の電気抵抗を小さくすることが挙げられる。イオン感応膜とAgX層との接触面積を大きくするには、AgXの粒子径を小さくすることによりその表面積を大きくすることが既に知られており、特公平7-21482号公報にはその粒子径を1 μm 以下にすることが示されている。また、例えばポリ塩化ビニル系樹脂とその可塑性剤を含有するイオン感応膜を用いる場合には、イオン感応膜中の可塑性剤含有量を多くしてAgX層の微細な凹凸にも追従する柔軟なイオン感応膜を形成し、その接触面積を大きくすることが、先の出願（特願平9-367810号明細書）において提案されている。しかしながら、このようなAgXの粒子径を小さくすることや、イオン感応膜の接触面積を増大させることも、イオン感応膜が設けられる限られた面積の電極上においては限界があり、これらのことや、上述したイオン感応膜に電位安定化物質を含有させることとともに、AgX層そのものを改質してその電気抵抗を小さくする工夫が望まれていた。

【0005】本発明の第1の目的は、ハロゲン化銀層の電気抵抗を小さくできる銀/ハロゲン化銀電極を有するイオンセンサ、イオンセンサプレート及びこれらの製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、銀/ハロゲン化銀電極のハロゲン化銀層とイオン感応膜との界面における電気抵抗を小さくできるイオンセンサ、イオンセンサプレート及びこれらの製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、イオン濃度の検出値の測定精度の良いイオンセンサ、イオンセンサプレ

ト及びこれらの製造方法を提供することにある。本発明の第4の目的は、銀/ハロゲン化銀電極のハロゲン化銀層の銀/ハロゲンの原子比を容易、迅速に大きくできるイオンセンサ及びイオンセンサプレートの製造方法を提供することにある。本発明の第5の目的は、銀/ハロゲン化銀電極のハロゲン化銀層の銀/ハロゲンの原子比をハロゲン化銀層に不純物を残すことなく、その抵抗を小さくかつそのバラツキを少なくして大きくできるイオンセンサ及びイオンセンサプレートの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、(1)、銀層上に設けたハロゲン化銀層を改質した改質ハロゲン化銀層上に特定イオンに感応するイオン感応膜の被覆膜を有する検体液測定電極と基準電極を一对にして少なくとも一組を有するイオンセンサプレート本体を設け、このイオンセンサプレート本体に測定回路を接続して検体液の特定イオン濃度を測定できるようにしたイオンセンサであって、上記改質ハロゲン化銀層の改質が上記ハロゲン化銀層の銀とハロゲンの原子比Ag/C1を少なくとも1.2とすることであるイオンセンサを提供するものである。また、本発明は、(2)、改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀及び銀の粒径が大きくても1 μm である上記(1)のイオンセンサ、(3)、銀層上に設けたハロゲン化銀層を改質した改質ハロゲン化銀層上にイオン感応膜の被覆膜を有する検体液測定電極と基準電極を一对にして少なくとも一組を基板上に設けたイオンセンサプレート本体と、上記検体液測定電極に検体液を供給する閉じた流通路と上記基準電極に基準液を供給する閉じた流通路をそれぞれ上記基板上に形成し、それぞれの流通路に連通する検体液投入部、基準液投入部を有する上部セルと、上記イオンセンサプレート本体に設けられ上記それぞれの流通路に供給された検体液、基準液を液絡する液絡部とを少なくとも有し、上記改質ハロゲン化銀層の改質が上記ハロゲン化銀層の銀とハロゲンの原子比Ag/C1を少なくとも1.2とすることであるイオンセンサプレート、(4)、改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀及び銀の粒径が大きくても1 μm である上記(3)のイオンセンサプレート、(5)、改質ハロゲン化銀層は銀層上にハロゲン化銀層を設けた後銀イオンを還元する還元手段により処理された層である上記(1)又は(2)のイオンセンサの製造方法、(6)、還元手段による処理は紫外線を主として含む光線照射による処理又は自然光下でハロゲンイオン溶液によりハロゲン化銀層の粒界をエッチングすることである上記(5)のイオンセンサの製造方法、(7)、改質ハロゲン化銀層は銀層上にハロゲン化銀層を設けた後還元手段により処理された層である上記(3)又は(4)のイオンセンサプレートの製造方法、(8)、還元手段による処理は紫外線を主として含む光

線照射による処理又は自然光下でハロゲンイオン溶液によりハロゲン化銀層の粒界をエッチングすることである。上記(7)のイオンセンサプレートの製造方法を提供するものである。

【0007】本発明において、「還元手段」とは、ハロゲン化銀 AgX (X はハロゲン原子を表し、以下同様)層の銀の比率を高める手段である。銀イオンを銀に還元する手段が挙げられ、具体的には例えば紫外線、紫外線を含む光線(紫外線を主として含む光線、自然光等)の物理的還元手段のほか、化学薬品を用いた還元剤等の化学的還元手段を挙げることができる。紫外線や、紫外線を含む光線をハロゲン化銀層に照射すると、ハロゲン化銀の銀イオンは銀に還元されて遊離するが、そのハロゲンイオンとしては揮発性のガスとなって揮散するものがその除去を簡単に行える点で好ましい。ハロゲン化銀を還元し、ハロゲンイオンをハロゲン化銀層の系外に排出することにより還元処理後の改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀の粒径を小さくすることができ、当然のことながら還元により生じた銀の粒径も当初のハロゲン化銀より小さくすることができるとともに、銀とハロゲンとの原子比 Ag/X を大きくすることができる。還元後の改質ハロゲン化銀層のハロゲン化銀及び銀の粒径は $1\mu m$ 以下(大きくても $1\mu m$)にすることが好ましく、 Ag/X の比は1.2以上(少なくとも1.2)にする。ハロゲン化銀の粒径を小さくすることによって表面積が増大し、還元反応が広範囲に行なわれるので、銀イオンの還元効率がよく、上記の Ag/X 比を向上させ易い。 Ag/X 層のハロゲン化銀の改質をその粒界の溶解で行う、いわゆるエッチングをハロゲンイオンを含有する溶液(後述のハロゲンイオンを供給できる有機系塩化物等のアルコール等の非水溶液の塩化物溶液がエッチングを温和に行なえ、エッチングの程度を制御し易いがその他の塩化物溶液でもよい)で行うと、ハロゲン化銀が溶液のハロゲンイオンと AgX_2 という錯体を形成し、ハロゲン化銀の粒界から溶解するため、結晶が消れ、粒径が小さくなる。なお、溶解した粒界の間から下地の銀層が露出し、これによっても Ag/Cl 比は増大することが観察されるが、「還元手段」にはこれも含む。このように、改質ハロゲン化銀層の塩化銀の粒径が小さくなることにより、イオン感応膜との接触面積が大きくなり、また、ハロゲン化銀層の銀の比率が増加することにより、本来絶縁物であるハロゲン化銀を含有するハロゲン化銀層の電子伝導性が良くなる。

【0008】本発明においては、ハロゲン化銀層の電気抵抗を小さくするとともに、 AgX の解離平衡($AgX = Ag^+ + X^-$)の構成物質がイオン感応膜に溶解することを制御してその解離平衡を安定化(固定化)するために、イオン感応膜に電位安定化物質、その関連物質を含有させてもよく、このようにすると、ハロゲン化銀層とイオン感応膜との界面での電位の安定化が速やかに行

われ、その電位のバラツキが少なく、製造当初のみならず日数を経ても測定値の精度が良く、生産工程上のコストを削減できる。これらのイオン感応膜に含有させる電位安定化物質、その関連物質としては、

① Ag^+ 及び/又は X^- を $AgX = Ag^+ + X^-$ の解離平衡時の少なくとも Ag^+ 、 X^- の濃度(その濃度以上)含有させる、② ①においてイオン感応膜に X^- が含有される場合、特にその解離平衡時の濃度より多く含有され過ぎる場合には、特に後者では AgX のハロゲン化銀塩は AgX^{1-n} 錯体となり、イオン感応膜中に溶解し易いので、イオン感応膜に AgX をその飽和濃度まで溶解させておく、③ イオン感応膜に検体液や基準液からのアニオンの妨害を受けないようにアニオン排除剤(例えば Na^+TPB^- (ナトリウム・テトラキスフェニルボレート)、 K^+TCPB^- (ポタシウム・テトラキス-p-クロロフェニルボレート))を併用する場合には、イオン感応膜中に Ag^+ や X^- 、あるいは AgX^{1-n} 錯体が高濃度に存在すると、これらのイオンや錯体がアニオン排除剤と会合を起こし、イオン対となってしまうため、これらのイオンや錯体の有効濃度が低下するので、イオン感応膜に添加しているイオン感応物質であるイオノフォアを添加しておく、④ 上記①～③とは別系統となるが、上記のアニオン排除剤をこれが検体液や基準液からのアニオンを排除するに足る濃度を越えて(その濃度以上)、例えば Na^+TPB^- の場合には少なくとも $1 \times 10^{-2} M$ (モル)($1 \times 10^{-2} M$ 以上)添加する。これら①～③の各手段は複数併用することもできる。

【0009】このようにすると、①では、 $AgX = Ag^+ + X^-$ の解離平衡は固定化され、製造されるマルチイオンセンサプレート個々の電極の AgX 層の Ag^+ 、 X^- のイオン感応膜に対するわずかな溶解量のバラツキや、周囲の環境条件等の変化によるその溶解量の変化は無視することができるようになり、 AgX 層とイオン感応膜の界面における発生電位は非常に狭い範囲に制御される。また、②では、 AgX を予めイオン感応膜に混入しておくことにより、 AgX 層の AgX が AgX^{1-n} 錯体を形成してこのイオン感応膜に溶解してくることを避けることができ、 $AgX = Ag^+ + X^-$ の解離平衡は固定化されるのに対し、その予めの混入を行わない場合には AgX がイオン感応膜に徐々に溶解している過程では、 AgX 層とイオン感応膜の界面における $AgX = Ag^+ + X^-$ の解離平衡も固定化しないのみならず、非常に長い期間には下地の AgX が溶解し尽くされて Ag 層が露出し、 AgX と金属の Ag の平衡電位の相違から、発生電位に誤差を生じる危険があるが、前者の場合にはこれを回避することができる。なお、一般的に AgX のハロゲン化銀塩は、 X^- を高濃度に含む溶液中では、 AgX^{1-n} 錯体として溶解することが知られている。また、③では、上記の会合しているイオン対の陽イオンを

イオノフオアでキレート化し、 Ag^+ や X^- 、 AgX 、錯体のいわゆる電位決定イオン、錯体のイオン感応膜中における有効濃度を向上させて、 $AgX \rightleftharpoons Ag^+ + X^-$ の解離平衡を固定化できる。また、④では、例えば $Na-TPB$ は Na 、 Li を除くアルカリ金属や1価の金属イオン M^+ と反応して $M-TPB$ の難溶性沈殿物を生じることが知られていることから、 Ag^+ とも反応し、 $Ag-TPB$ となると考えられるが、イオン感応膜に $Na-TPB$ を予め上記の所定量以上含有させておくと、 AgX 層の格子間の Ag^+ や溶解により生じた Ag^+ と、 AgX 層とイオン感応膜の界面で反応して、 $Ag-TPB$ が形成される。これにより、その界面には AgX が $Ag-TPB$ で置換された形となり、発生電位は $Ag-TPB = Ag^+ + TPB$ の解離平衡で決定されるが、イオン感応膜中の TPB は所定濃度以上、すなわち $1 \times 10^{-2} M$ 以上の高濃度に制御されているので、 Ag^+ や TPB^- のイオン感応膜に対する溶解は制御され、 $Ag-TPB = Ag^+ + TPB^-$ の解離平衡は固定化され、発生電位は安定化する。この場合には、 $AgX = Ag^+ + X^-$ の平衡を揺るがす原因がなくなるので、上記①、②の手段を採る場合の解決しようとする問題点はなくなる。

【0010】 Cl^- の供給源としては、具体的には例えばトリオクチルメチルアンモニウムクロリドが挙げられるが、一般式 $R_4 N^+ Cl^-$ (R はアルキル基を表し、以下同様)で表されるアンモニウム塩であれば同様の効果が得られ、また、アンモニウム塩でなくとも、例えば一般式 $R_4 P^+ Cl^-$ で表されるホスホニウム塩でもよい。 X は Cl のほか、 Br 、 I でも Cl の場合と同様の効果が得られ、一般式で表せば、 $R_4 N^+ Br^-$ 、 $R_4 N^+ I^-$ 、 $R_4 P^+ Br^-$ 、 $R_4 P^+ I^-$ 等の化合物を挙げることができる。なお、上記の電位安定化に関する発明については特願平9-367808号明細書に詳述されており、これを利用することができる。

【0011】また、本発明においては、イオン感応膜の材料としてポリ塩化ビニル系樹脂を用い、イオン感応膜中に可塑剤を40～80重量%含有させてもよく、この可塑剤を65～80重量%含有させる場合には、イオン感応膜用樹脂溶液中の可塑剤は、ポリ塩化ビニル系樹脂に対する溶解性が大きくない、いわゆる貧溶媒であるので、その樹脂に対する使用割合を高めることによりこの樹脂やイオノフオアその他の添加物の可塑剤に対する分散状態を向上させることができ、その溶液を滴下して塗布膜を形成し、自然乾燥させるときに溶媒が揮発するときにも、塗布膜の表面や内部に対流が発生し難くって、「ゆず肌」を生ぜず、添加したイオノフオアや添加塩、さらには添加した上述した電位安定化物質の分散状態も良く維持され、また、その塗布膜の流動性も維持されており、より均一な組成の膜にすることができる。このように電位安定化物質やイオノフオア等の分散状態も

よく、均一組成の膜が形成されると、検体液や基準液の水分の浸透状態が均一化され、測定値のバラツキを少なくできる。また、可塑剤のポリ塩化ビニル系樹脂に対する使用量を多くしたイオン感応膜は柔軟性が十分にあり、下地の上記改質ハロゲン化銀層の微細な凹凸にも追従して密着し、その接触面積を増大でき、イオン感応膜とハロゲン化銀層の界面の抵抗を小さくすることができるとともに、イオン感応膜中に含有されている電位安定化物質やイオノフオア等は、上述したハロゲン化銀等の化学平衡を安定化するような制御が効率良く働き、これにより初期特性が良くなるのみならず、ハロゲン化銀層とイオン感応膜との界面における電位が速やかに安定し、初期特性のバラツキが少なく、測定値のバラツキを少なくできる。初期特性の安定化が速ければその検査も速やかに行なえ、そのバラツキが少なれば歩留まり率を向上できる。このようにして、信頼性が高いだけではなく、生産性の良いイオンセンサ及びイオンセンサプレートを提供することができ、特に検体液や基準液に可塑剤等が溶解してもその影響が少ない1回限り使用の使い捨て型の簡易型イオンセンサ及びイオンセンサプレートとして有用である。上記のポリ塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニルと酢酸ビニルやビニルアルコール、カルボキシル基含有モノマーその他のビニル系モノマーの少なくとも1種との共重合体が挙げられ、また、上記可塑剤としては、フタル酸系可塑剤、脂肪族二塩基酸系可塑剤、置換又は非置換フェノールと高級アルコールとのエーテルその他の可塑剤を挙げることができ、これらは可塑剤が多くなる比率で用いてもよいし、その他の場合でもよい。なお、この可塑剤含有量に関する発明は特願平9-367810号明細書に詳述されており、これを利用することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】上述したように、図2に示すマルチイオンセンサプレート本体5と堤体9の接合体を作成するが、図1に検体液を供給する側の電極の周囲の断面図を示す。図中、1はガラスエポキシ基板、2aは検体液測定電極、4aは改質ハロゲン化銀層、3は図2には図示省略したが塩化銀層等のハロゲン化銀層のうち透孔6aに臨ませた部分の一部と電極の外側端部(外部電極)を除いて被覆し、図示省略した他の電極についても同様に被覆し、実際にはそれぞれの該当する部分を除いてマルチイオンセンサプレート本体5の表面を被覆する絶縁膜、4cは窓部、9は堤体、6aは透孔、2dはイオン感応膜である。ここで、詳細は図示省略したが改質ハロゲン化銀層4aは、検体液測定電極2aの銅箔に銀メッキを施した後、例えば電解による陽極酸化等の手段によって $1 \mu m$ 又はこれよりやや大きい粒径のハロゲン化銀層を形成し、このハロゲン化銀層に対して銀の比率を高める還元手段として、銀イオンを還元する例えば紫外線、紫外線を含む光線等の物理的還元手段や、塩化物

溶液によるエッチング手段を用いることにより形成される。紫外線や、紫外線を含む光線をハロゲン化銀層に照射すると、ハロゲン化銀の銀が還元されて遊離するが、そのハロゲンイオンとしては揮発性のガスとなって揮散し易く、通常よく用いられ、その取り扱いが容易である塩素イオンが好ましい。銀イオンは還元されると銀となり、ハロゲンイオンを除外することにより、また、粒子の粒界がエッチングにより溶解されることにより、ハロゲン化銀層のハロゲン化銀の結晶の粒径を $1\mu\text{m}$ 以下（大きくても $1\mu\text{m}$ 、以下同様）、好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以下にすることができるが、還元により生じた銀の粒径もこのようにできる。また、塩化銀層の結晶の銀とハロゲンとの原子比 A_{g}/X を大きくすることができ、1.2以上（少なくとも1.2、以下同様）、好ましくは1.3以上、より好ましくは1.6以上とすることができる。このように、ハロゲン化銀層の粒子の粒径が小さくなるとその表面積が増大し、イオン感応膜との接触面積が大きくなるとともに、還元された銀の比率が高まると、電子伝導性が良くなり、電気抵抗を減少させることができる。

【0013】次に、図2に示すマルチイオンセンサプレート本体5と堤体9の接合体の堤体の透孔6a~6e、6'a~6'eの例えば透孔6a、6'aに、ポリ塩化ビニル系樹脂、可塑剤、イオン感応物質、必要に応じて Na-TPB 、 K-KTPB 等のアニオン排除剤等の添加塩、必要に応じて上述のハロゲン化銀等の解離平衡を安定化させ、電極のハロゲン化銀層とイオン感応膜との界面に発生する電位を安定化する上述したハロゲン化銀の解離平衡構成物質若しくはそのイオンを解離する物質、又は過剰に加えるアニオン排除剤の電位安定化物質、又はこれらのアニオン排除剤及びその他の電位安定化物質の少なくとも1つと併用されるイオン感応膜と同じ種類で過剰量のイオンフオア等を含有する特定イオンのイオン感応膜用樹脂溶液であって、その溶液の不揮発分全体（乾燥後のイオン感応膜全体）に対して可塑剤が40~80重量%、好ましくは65~80重量%、より好ましくは65~78重量%、さらに好ましくは70~75重量%である樹脂溶液を滴下し、乾燥させて特定イオンのイオン感応膜を形成し、イオン感応性電極を形成する。また、他の透孔6bと6'b、6cと6'c、6dと6'd、6eと6'eにはそれぞれ異なるイオン感応膜用樹脂溶液を上記と同様に滴下し、乾燥することによりそれぞれ異なる他の特定のイオン感応膜を形成したイオン感応性電極を形成する。このように、電位安定化物質、その関連物質を含有させると、上述したように、イオン感応膜とハロゲン化銀層との界面の電位を安定化することができる。また、可塑剤を多く含有させると、可塑剤のポリ塩化ビニル系樹脂に対する使用量を多くしたイオン感応膜は柔軟性が十分にあり、上述したようにハロゲン化銀の粒径を小さくすることによりその表面積を

増大させた改質ハロゲン化銀層の表面の微細な凹凸にも追従するので、その接触面積が増加し、その界面の電気抵抗を小さくすることができる。

【0014】最後の工程として、図2の場合と同様にマルチイオンセンサプレート本体5と堤体9の接合体を透明なアクリル樹脂板からなる下部セル10の凹部10a、10bに詰め込み、この下部セル10に透明アクリル樹脂からなる上部セル12を両面接着テープにより接合し、上記接合体を内装する。このような構造のマルチセンサプレートの検体液投入部15、基準液投入部16にそれぞれ検体液、基準液を注射器等により注入し、流路13、14にそれぞれの液を流通させ、それぞれの液を透孔6a~6e、6'a~6'e中のイオン感応性電極に供給するとともに、両者を液絡部7において接触させ、電氣的導通をなし得る状態にする。それから、図示省略した測定器の端子を端子挿入孔18a、18bに挿入してその電極の外部電極に接触させることにより検体液中の5種の異なるイオン濃度を測定できる。

【0015】

20 【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

実施例1

図2に示すマルチイオンセンサプレート本体5の電極については、便宜上、図1に示す検体液を供給する側の電極について説明すると、上述したように、検体液測定電極2aの銅箔に銀メッキを施し、この銀メッキした電極を陽極、白金メッキチタンメッシュを陰極として、塩酸溶液中で陽極電流密度 $0.23\text{A}/\text{dm}^2$ により2分40秒間電解による陽極酸化処理をし、約 $1\mu\text{m}$ の粒径

30 （走査型電子顕微鏡による測定値、以下同様）の塩化銀粒子からなる塩化銀層を形成し、この塩化銀層に対して高圧水銀灯にて紫外線（強度 $70\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を150秒間照射し、改質塩化銀層4aを形成する。この紫外線を照射した後の走査型電子顕微鏡写真を図3に示す。この紫外線照射後の改質塩化銀層の粒径は $0.2\mu\text{m}$ ~ $0.7\mu\text{m}$ であった。また、この紫外線照射後の改質塩化銀層について抵抗値を測定した結果を図7に示す。

40 なお、点線は改善基準線である。このようにして検体液を供給する側の電極が形成されるが、これと一対となる基準液を供給する側の電極についても同様に形成し、その他の対の組の電極についても同様に形成し、ついで図2に示すようにマルチイオンセンサプレート本体5と堤体9を接合した接合体を作成する。次に、各電極にイオン感応膜を形成するために、可塑剤であるDOA（ジオクチルアジペート）2gにトリオクチルメチルアンモニウムクロライドのような第4級アミン塩（C1の供給源）を0.8mg添加し、さらに粉末の AgCl （電位安定化物質）10mgを加え、攪拌する。その混合液の

50

11

上澄み液250mgを分取し、これにPVC（電気化学工業社製の塩化ビニル：ビニルアルコール：酢酸ビニル90：6：4の共重合体）72mg、バリノマイシン（カリウムイオン検出用イオノフォア）14mg、K-TCPB（ポタシウム・テトラキス（p-クロロフェニル）ボレート、同仁化学社製、アニオン排除剤）1.24mgを添加し、さらに溶媒のTHF（テトラヒドロフラン）250mgを加え、イオン感応膜用樹脂溶液とする。このイオン感応膜用樹脂溶液のTHFを除く不揮発分中に占めるDOAの割合は75重量%と近似できる。このイオン感応膜用樹脂溶液を上述の図1、2に基づいた説明のように、透孔6a、6'aを介して塩化銀層4a、4bに滴下することにより塗布し、自然乾燥させてイオン感応膜2dとしてカリウムイオン感応膜を形成した。このような図1、2に示す構造のマルチイオンセンサプレートを20個作成し、製造当初のこれらのそれぞれを用いて、検体液として4mMのKC1を含む水溶液、基準液として所定の基準液を用いた場合の上述した測定法による電位を測定し、その標準偏差 σ (mV)を求めた結果を図8に示す。なお、点線は改善基準線である。なお、実際のカリウムイオン濃度測定値は、その電位の測定値を予め求めておいた電位と濃度の関係に当てはめて求める。以下同様である。

【0016】実施例2

実施例1において、紫外線の照射条件を70mW/cm²、30秒間にしたこと以外は同様にして改質塩化銀層のAg/C1比を求めた結果を図6、その抵抗値を測定した結果を図7に示す。また、このようにして塩化銀層を形成したこと以外は実施例1と同様にしてカリウムイオン感応膜を有する20個のマルチイオンセンサプレートを作成し、これらについても実施例1と同様にして電位を測定し、その標準偏差を求めた結果を図8に示す。

【0017】実施例3

実施例1において、塩化銀層を形成した後、その塩化銀層を10mM（ミリモル）の塩素イオンを含む溶液（トリオクチルメチルアンモニウムクロリドのエタノール溶液）に5時間浸漬し、塩化銀の粒界をわずかに溶解するエッチングを行なった。この操作を自然光下で行なって改質塩化銀層を形成し、その粒径の走査型電子顕微鏡写真を図4に示す。このエッチング処理後の改質塩化銀層の粒子の粒径は0.4 μ m～0.8 μ mであった。また、実施例1と同様に改質塩化銀層について銀と塩素の原子比Ag/C1比を分析した結果を図6に示し、また、その改質塩化銀層について抵抗値を測定した結果を図7に示す。このようにして改質塩化銀層を形成したこと以外は実施例1と同様にしてカリウムイオン感応膜を有する20個のマルチイオンセンサプレートを作成し、これらについても実施例1と同様にして電位を測定し、その標準偏差を求めた結果を図8に示す。

【0018】比較例1

12

実施例1において、紫外線の照射を行わず、その後の操作を自然光下で行ったこと以外は同様にして電極を形成した。塩化銀層の粒子の粒径の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。その粒径は1 μ m程であった。また、塩化銀層のAg/C1比を求めた結果を図6、その抵抗値を測定した結果を図7に示す。また、このようにして電極を形成したこと以外は実施例1と同様にしてカリウムイオン感応膜を有する20個のマルチイオンセンサプレートを作成し、これらについても実施例1と同様にして電位を測定し、その標準偏差を求めた結果を図8に示す。

【0019】以上の結果から、実施例1が各種測定値において最も優れ、ついで実施例2、さらに実施例3の順となっているが、実施例3の場合でも比較例よりは優れており、紫外線照射の効果が大きいほど良い結果となっている。

【0020】上記の発明において、改質ハロゲン化銀層の粒子の粒径を0.2 μ m～0.7又は0.2 μ m～0.8 μ m、0.4 μ m～0.7 μ m又は0.4 μ m～0.8 μ mとしてもよく、Ag/X比を1.2～1.6又は1.3～1.6、1.6以上（ハロゲン化銀層存在下）としてもよい。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、改質ハロゲン化銀層のAg/X比を少なくとも1.2としたので、改質ハロゲン化銀層の電気抵抗を小さくでき、また、改質ハロゲン化銀層の粒子の粒径を1 μ m以下とすることにより、イオン感応膜との接触面積を増大させることができ、これらによりハロゲン化銀層とイオン感応膜との界面における電気抵抗を小さくすることができ、これにより測定回路に流れる電流により発生するイオンその界面における電位のバラツキによるノイズを減らすことができ、イオン濃度の検出値の測定精度の良いイオンセンサ、イオンセンサプレートを提供することができる。また、Ag/X比を上げるために還元手段として紫外線を主として含む光線や自然光下でのエッチング手段を用いれば、その還元処理が容易、迅速に行なえ、特に光線のみによる処理の場合には薬品を使用しないで済むので、不純物を残すことなく、低抵抗かつそのバラツキの少ない改質ハロゲン化層を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のマルチイオンセンサプレートの部分断面図である。

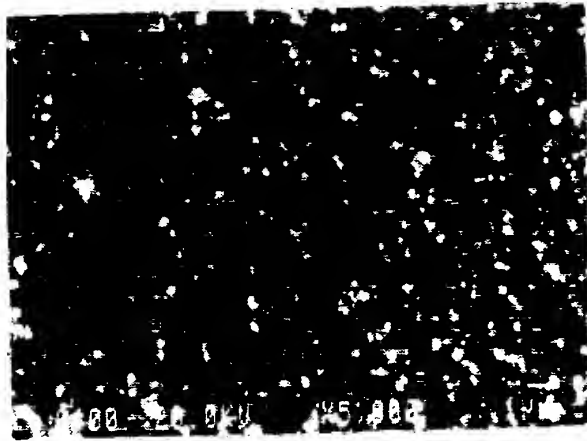
【図2】マルチイオンセンサプレートの分解斜視図である。

【図3】本発明の一実施例のマルチイオンセンサプレートの電極の改質塩化銀層の電子顕微鏡写真である。

【図4】本発明の他の実施例のマルチイオンセンサプレートの電極の改質塩化銀層の電子顕微鏡写真である。

【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



【図5】



図5代用写真

フロントページの続き

(72)発明者 望月 明彦
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内